

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2002年7月11日 (11.07.2002)

PCT

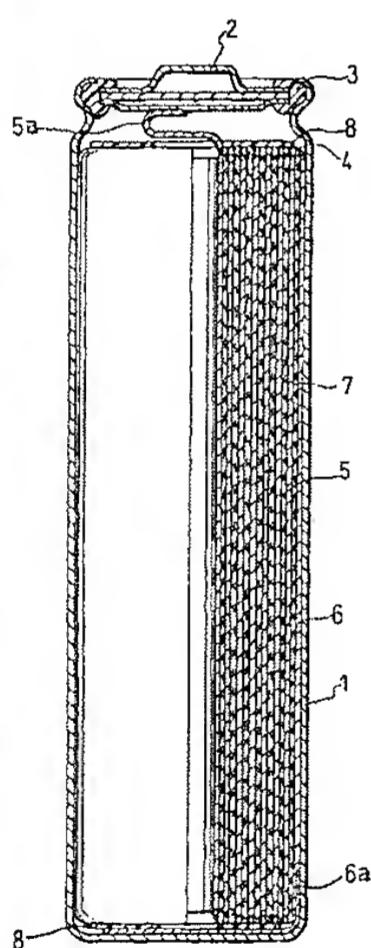
(10)国際公開番号
WO 02/054524 A1

- | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|---|
| (51) 国際特許分類 ⁷ : | H01M 10/40, 4/02, 4/66 | (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP). 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP). |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP01/10655 | |
| (22) 国際出願日: | 2001年12月5日 (05.12.2001) | |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (72) 発明者; および |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡邊庄一郎 (WATANABE, Shoichiro) [JP/JP]; 〒636-0114 奈良県生駒郡斑鳩町法隆寺西1-3-40 Nara (JP). 大平則行 (OHIRA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒755-8633 山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP). |
| (30) 優先権データ:
特願2000-402935 | 2000年12月28日 (28.12.2000) JP | |

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(54)発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic secondary battery comprising a positive electrode comprising a positive electrode collector and a positive electrode mixture layer formed thereon, a negative electrode comprising a negative pole collector and a negative electrode mixture layer formed thereon, which is characterized in that at least one of the positive electrode and the negative electrode has a positive resistance temperature coefficient, and in that the nonaqueous electrolyte is stable at a normal operating voltage of the battery and contains a polymerizing additive at a voltage exceeding the maximum value of the operating voltage.

(57)要約:

正極集電体およびその上に形成された正極合剤層からなる正極と、負極集電体およびその上に形成された負極合剤層からなる負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池であつて、前記正極および負極の少なくとも一方は、正の抵抗温度係数を有し、前記非水電解質は、前記電池の通常の作動電圧では安定で、前記作動電圧の最大値をこえる電圧では重合する添加剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

WO 02/054524 A1



(74) 代理人: 石井和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル
Osaka (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

明 細 書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、安全性の高い非水電解質二次電池に関する。

背景技術

近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源となる小型・軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高まっている。なかでもリチウムを活物質とする負極を用いた非水電解質二次電池は、とりわけ高電圧かつ高エネルギー密度を有することから、大きな期待が寄せられている。

上述の電池では、正極活物質には、例えばリチウム含有金属酸化物が用いられている。また、負極には、炭素材料のようにリチウムを吸蔵・放出できる材料が用いられている。

非水電解質二次電池において、安全性の確保は重要課題の一つである。特に、リチウムイオン二次電池においては、例えば充電制御回路の故障により過充電状態となった場合、正極のリチウムイオンが過剰に引き抜かれて負極に移動する。そして、所定容量以上のリチウムが、負極に吸蔵されたり、負極表面に金属リチウムとして析出したりする。このような状態で強制的に充電を続けた場合、電池の内部抵抗が上昇し、異常発熱に至る場合がある。

このような異常発熱に対しては、正特性サーミスタ（P T C）や温度ヒューズのような温度感知型電流遮断素子を電池外部に設けることが提案されている。温度感知型電流遮断素子を用いれば、的確に電流を遮断

し、電池の安全性を確保することができる。また、特開平6-231749号公報、特開平10-125353号公報および特開平10-241665号公報には、電池内部に正の抵抗温度係数を有する電流遮断素子を設ける方法が提案されている。さらに、米国特許第4943497号明細書は、過充電の問題を解決する観点から、電池内圧の変化を感知して、充電電流を遮断する手段を開示している。しかし、従来の電流遮断素子は、コストダウンが難しいうえ、小型・薄型の電池内部に設けることが構造上困難である。

そこで、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報および特開平7-302614号公報は、可逆的な酸化還元反応を起こす添加剤を電解質に添加し、レドックスシャトル機構により、電池内部に投入された電気エネルギーを自己消費させる方法を提案している。しかし、過充電電流が大きくなつた場合、酸化還元反応の速度と、リチウムイオンの移動速度には限界があるため、レドックスシャトル機構を利用した電池は、充分に安全とは言えない。

一方、特開平9-50822号公報、特開平10-50342号公報、特開平9-106835号公報、特開平10-321258号公報、特許第2939469号および特開2000-58117号公報は、電池内部に、メトキシ基とハロゲン元素を有する芳香族、ビフェニル、チオフェン、テルフェニル、芳香族エーテルなどを添加する手段を提案している。これらの添加剤は、低度の過充電段階で重合して、電池の温度上昇を引き起す。その結果、セパレータの細孔が閉塞され、電流が遮断される。

上記外部に温度感知型電流遮断素子を有する電池ならびに内部に正の抵抗温度係数を有する電流遮断素子を有する電池では、過充電時に電池容量の5~6倍(5~6C)以上の大電流が流れた場合に、素子自体が

発熱し、素子の抵抗が増大して、電流が遮断される。しかし、電池の通常の充放電電流（1～2 C）で過充電が行われた場合、素子の温度と抵抗が充分に上昇しないため、安全性を充分に確保することができない。かといって、1～2 Cの電流で抵抗が上昇する素子を用いると、電池性能が損なわれてしまう。

上記添加剤を電解質に添加した電池では、通常の電流（1～2 C）で過充電が行われた場合、添加剤が電極上で重合し、電極の抵抗が上昇することが確認されている。しかし、5～6 Cの大電流で過充電が行われた場合、添加剤の重合が充電に追随できないため、安全性を充分に確保することができない。

外部に温度感知型電流遮断素子を有する電池において、さらに添加剤を電解質に添加した場合、1～2 Cの電流や5 C以上の大電流で過充電が行われた場合の安全性は確保できる。しかし、3～5 Cの電流で過充電が行われた場合、温度感知型電流遮断素子が感度よく作動せず、添加剤の重合が充電に追随することもできないため、安全性が充分に確保されない。

本発明は、上記状況を鑑み、どのような電流領域で過充電が行われた場合にも安全性を確保できる電池を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、正極集電体およびその上に形成された正極合剤層からなる正極と、負極集電体およびその上に形成された負極合剤層からなる負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池であって、（1）前記正極および負極の少なくとも一方は、正の抵抗温度係数を有し、（2）前記非水電解質は、前記電池の通常の作動電圧では安定であるが前記作動電圧の最大値をこえる電圧では重合する添加剤を含むことを特徴とする

非水電解質二次電池に関する。

非水電解質には、溶質および非水溶媒からなる液状電解質、液状電解質をホストポリマーに保持させたゲル電解質、溶質を含む固体ポリマー電解質などが含まれる。

前記正極および負極の少なくとも一方の110～130℃における抵抗値は、同電極の25℃における抵抗値の100倍以上であることが好ましい。例えば、120℃近辺で急激に抵抗値が増大し、室温における抵抗値の100倍以上になることが望ましい。

前記正極および負極の少なくとも一方の120℃における抵抗率は、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。

添加剤には、電池の通常の作動電圧の上限値をこえる電圧で重合するものを限定なく用い得る。特に、ビフェニル、3-クロロチオフェン、フラン、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テルフェニル、ジフェニルエーテル、2, 3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンおよびシクロヘキシルベンゼンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが有効である。これらの添加剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

正極または負極に正の抵抗温度係数をもたせるには、正極集電体または負極集電体の表面に、正の抵抗温度係数を有する抵抗層を形成することが有効である。

正極の場合、例えば、アルミニウムからなる集電体の表面に、導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなる抵抗層を設けることが有効である。正極に用いる導電性粒子状物質は、炭素材料からなることが望ましい。

負極の場合、例えば、銅またはニッケルからなる負極集電体の表面に、

導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなる抵抗層を設けることが有効である。負極に用いる導電性粒子状物質は、ニッケルまたは銅からなることが望ましい。

正極または負極に用いる結着ポリマーは、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびビニル基を有する芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが、極板の強度と抵抗温度係数の制御が容易である点で望ましい。これらの結着ポリマーは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

電池容量C (mA h) と、正極と負極との対向面積A (cm^2) との比 : C/A 値は、0.2 ~ 6.0 mA h/ cm^2 であることが望ましい。特に、C/A 値が 0.2 ~ 4.5 mA h/ cm^2 であることが、電池のハイレート特性を充分に維持できる点で好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例にかかる円筒形電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の非水電解質二次電池では、(1) 正極および負極の少なくとも一方が、正の抵抗温度係数を有し、(2) 非水電解質が、電池の通常の作動電圧では安定であるが前記作動電圧の最大値を超える電圧では重合する添加剤を含んでいる。

前記添加剤は、電池が過充電になったとき、正極上で重合を開始する。そして、正極表面に重合体が生成するため、活性物質が関与する酸化還元反応が阻害され、電池の内部抵抗が上昇を始め、電池が発熱する。この

とき同時に正の抵抗温度係数を有する極板の温度が上昇し、極板の抵抗が上昇する。このように、添加剤による内部抵抗の上昇と、極板抵抗の上昇とが相乗的に作用するため、3～5°Cの電流で電池の過充電が行われた場合にも、迅速に電流を遮断することが可能となる。

さらに、正極上で重合反応によって、正極からリチウムイオンを引き抜く効率が著しく低下するため、正極活物質の熱的安定性の低下も防止できる。従って、本発明によれば、従来に比べて飛躍的に安全な電池を実現できる。

抵抗温度係数Xは、一般に、

$$X \text{ (ppm/}^{\circ}\text{C)} = (R - R_0) / R_0 (t - t_0) \times 10^6$$

で表される。ここで、R: t°Cにおける抵抗(Ω)、R₀: t₀°Cにおける抵抗(Ω)である。

本発明で用いる正極および負極の少なくとも一方の抵抗温度係数Xは、 $1 \times 10^6 \leq X \leq 1 \times 10^{10}$ であることが好ましい。ただし、同電極の抵抗温度係数Xは、例えば110～130°Cにおいて大きく変化することが好ましい。

非水電解質に添加する添加剤は、特開平7-302614号公報、特開平9-50822号公報のように、レドックスシャトル機構を目的とするものではない。従って、添加剤の酸化重合は不可逆であることが望ましい。

前記添加剤は、電池の通常の作動電圧では、化学的に安定であり、前記作動電圧の最大値をこえる過充電領域の電圧では、速やかに酸化重合する必要がある。例えば、正極活物質にLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄などのリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素材料を用いた場合、添加剤は0.03～4.3Vにおいて安定であり、4.3Vをこえると、速やかに酸化重合する必要がある。

前記添加剤としては、例えば、ビフェニル、3-クロロ-4-チオフェン、フラン、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テルフェニル、ジフェニルエーテル、2,3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエン、シクロヘキシルベンゼンなどが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらは、通常の電圧領域で使用する限り、電池性能に影響を与せず、電池が過充電された場合には有効に作用する。

添加剤は、非水電解質100重量部あたり、0.5~5重量部を加えることが有効である。

正極および負極は通常板状である。電池容量C(mAh)と、正極と負極との対向面積A(cm^2)との比:C/A値は、0.2~6.0 mAh/cm^2 であることが好ましい。C/A値が $0.2 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 未満の場合、すなわち極板面積が容量Cに対してあまりに大きすぎる場合、電池容量の観点から実用的でない。逆に、C/A値が6.0 mAh/cm^2 をこえる場合、電池を通常の電流で充放電する場合にも電流密度が大きくなり、極板の抵抗が上昇する可能性が高くなるため、実用的でない。また、電池の高率放電特性の観点から、C/A値は4.5 mAh/cm^2 以下であることが更に望ましい。

正極集電体は、電池内部で化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。正極集電体は、例えばステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素から構成することができる。これらのうちでは、特にアルミニウムおよびアルミニウム合金が好ましい。

正極集電体には、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群や不織布の成形体などがある。表面処理により正極集電体の表面に凹凸を付けてもよい。正極集電

体の厚さは、例えば $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

正極集電体の表面に、正の抵抗温度係数を有する抵抗層を形成することにより、正の抵抗温度係数を有する正極を得ることができる。

正極の抵抗層は、導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなることが望ましい。抵抗層は、前記混合物を正極集電体の表面に、例えば $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の厚さで塗着することにより設けられる。

正極に用いる導電性粒子状物質は、炭素材料からなることが望ましく、例えばアセチレンブラック、人造黒鉛などを用いる。

正極に用いる結着ポリマーは、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ビニル基を有する芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体（例えばステレン-ブタジエン共重合体）などが好ましい。これらは、高温になると膨張し、粒子状物質の接触点を減少させ、抵抗層の抵抗を上昇させる。 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ に軟化点を有する結着ポリマーが特に有効である。

正極の抵抗層において、結着ポリマーは、粒子状物質 100 重量部あたり、 $0.5 \sim 10$ 重量部、さらには $0.5 \sim 5$ 重量部を混合することが好ましい。

正極合剤層に含まれる正極活性物質としては、リチウム含有複合酸化物が好ましい。リチウム含有複合酸化物には、 Li_xCoO_z 、 Li_xNiO_z 、 Li_xMnO_z 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_{x+y}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_z$ ($M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zr}$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{x+y}\text{Mn}_{2(1-y)}\text{M}_{2y}\text{O}_4$ ($M = \text{Na}, \text{Mg}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}, \text{Pb}, \text{Sb}$) (ここで、 $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 1.0$ 、 $f = 0.9 \sim$

0.98、 $z = 1.9 \sim 2.3$ 、 $a + b + c = 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ ）などがあげられる。上記 x 値は、電池の充放電開始前の値であり、充放電により増減する。複数の異なる正極活性物質を併用してもよい。

リチウム含有複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物または水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物または水酸化物とを、所望の組成で粉碎混合し、焼成することにより合成される。焼成温度は、原料の一部が分解または溶融する 250～1500°C である。焼成時間は 1～80 時間が好ましい。

負極集電体は、電池内部で化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。負極集電体は、例えばステンレス鋼、ニッケル、銅、チタンなどから構成することができる。なかでも銅または銅合金が好ましい。

負極集電体には、フォイル、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、纖維群や不織布の成形体などがある。表面処理により負極集電体の表面に凹凸を付けてもよい。負極集電体の厚さは、例えば 1～500 μm、好ましくは 1～15 μm である。

負極集電体の表面に、正の抵抗温度係数を有する抵抗層を形成することにより、正の抵抗温度係数を有する負極を得ることができる。

負極の抵抗層は、導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなることが望ましい。抵抗層は、前記混合物を負極集電体の表面に、例えば 0.5～10 μm の厚さで塗着することにより設けられる。

負極に用いる導電性粒子状物質は、ニッケル、銅などの化学的に安定な材料からなることが望ましい。粒子状物質の平均粒径は、0.5～10 μm であることが望ましい。

負極に用いる結着ポリマーは、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・酢

酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ビニル基を有する芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体などが好ましい。

負極の抵抗層において、結着ポリマーは、粒子状物質 100 重量部あたり、0.5～10 重量部、さらには 0.5～5 重量部を混合することが好ましい。

負極合剤層に含まれる材料としては、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素材料、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、組み合わせて用いてよい。

炭素材料としては、コークス、熱分解炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素、炭素纖維、不定形炭素、有機化合物の焼成物などが挙げられる。これらは単独で用いても、組み合わせて用いてよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等が好ましい。

正極活物質に Li が含有されている場合、Li を含有しない炭素などを負極材料に用いることができる。ただし、Li を含有しない負極材料 100 重量部あたり、0.01～10 重量部の Li を含有させておくことが好ましい。負極材料に Li を含有させるには、負極材料を圧着した集電体上に加熱・溶融したリチウム金属を塗布したり、負極に金属リチウムを貼付けて電解質中で電気化学的に負極材料に Li をドープすればよい。

正極合剤または負極合剤に含ませる結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、混合して用いてよい。

本発明で用いる非水電解質は、非水溶媒およびリチウム塩からなることが好ましい。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの非環状カーボネート；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル； γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の非環状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル；ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、磷酸トリメチル、磷酸トリエチル、磷酸トリオクチルなどのアルキル磷酸エステルやその弗化物；を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合物または環状カーボネートと非環状カーボネートと脂肪族カルボン酸エステルとの混合物を用いることが好ましい。

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiAlCl₄、LiSbF₆、LiSCN、LiCl、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂、Li₂B₁₀C₁₁₀、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(C₂F₅)₃等を挙げができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。特にLiPF₆を用いることが好ましい。特に好ましい非水電解質として、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートからなる混合溶媒に、LiPF₆を溶解させた非水電解質を挙げができる。

非水電解質におけるリチウム塩濃度は、0.2～2 mol/l／リットルが好ましく、特に0.5～1.5 mol/l／リットルが好ましい。電池内に注入する非水電解質の量は、電極の容量や電池のサイズに応じて異なる。

ホストポリマーに液状の非水電解質を保持させたゲル電解質を用いることもできる。ホストポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、これらの誘導体などが有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、ポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキサイドとの混合物が好ましい。

セパレータとしては、大きなイオン透過と所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔薄膜や不織布が用いられる。80℃以上で細孔を閉塞する機能を有するセパレータが好ましい。セパレータは、非水溶媒への耐性と疎水性の観点から、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン、ガラス纖維などから構成される。セパレータの細孔径は、極板から脱離した活物質、接着剤、導電剤が通過しない大きさであることが望ましく、例えば、0.01～1 μmである。一般に、セパレータの厚さは5～300 μmであり、空隙率は30～80%である。

本発明は、シート形、円筒形、扁平形、角形など、どのような形状の電池にも適用できる。円筒形または角形電池の場合、正極と負極は、セパレータを介して積層・捲回され、円筒形または断面が橢円の長円筒形の極板群が構成される。電池には安全弁を設けることが好ましい。

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

実施例 1

(i) 正極

導電性粒子状物質であるアセチレンブラックと、結着ポリマーである軟化点120℃のポリエチレンとを重量比10：1で混合し、適量のカルボキシメチルセルロースを増粘剤として添加し、ペースト状の混合物を得た。

前記混合物を正極集電体である厚さ10μmのアルミニウム箔の両面に、5μm以下の厚さで塗着し、乾燥し、抵抗層を設けた。

正極合剤は、 LiCoO_2 粉末100重量部と、アセチレンブラック3重量部と、フッ素樹脂系結着剤（ポリテトラフルオロエチレン）7重量部と、適量のカルボキシメチルセルロース水溶液とを混合して調製した。前記 LiCoO_2 粉末は、 Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、900℃で10時間焼成して合成した。

得られた正極合剤を、抵抗層を有する正極集電体の両面に塗工し、乾燥後、圧延して、厚さ0.17mm、幅55mm、長さ540mmの正極を得た。正極にはアルミニウム製のリードを取り付けた。

得られた抵抗層を有する正極の抵抗値は、ポリエチレンの軟化点である120℃付近で急激に増大し、室温における抵抗値の100倍以上になることを確認した。正極の120℃における抵抗率は $3.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

(ii) 負極

負極合剤は、メソフェーズ黒鉛100重量部と、スチレンブタジエンゴム5重量部と、カルボキシメチルセルロース水溶液とを混合して調製した。前記メソフェーズ黒鉛は、メソフェーズ小球体を2800℃で黒鉛化して調製した。

得られた負極合剤を厚さ0.01mmのCu箔の両面に塗工し、乾燥後、圧延して、厚さ0.156mm、幅56mm、長さ585mmの負極を得た。負極にはニッケル製のリードを取り付けた。

(iii) 非水電解質

非水電解質は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを、体積比 30 : 70 で含む混合溶媒に、1モル／リットルの割合で LiPF₆を溶解して調製した。非水電解質 100 重量部あたり、2 重量部のビフェニルを添加剤として添加した。

(iv) 円筒形電池の組み立て

図 1 を参照しながら説明する。

直径 18.0 mm、高さ 65.0 mm の電池ケース 1 は、ステンレス鋼板を加工して作製した。電池ケース 1 の内部には、正極 5 と負極 6 を、厚さ 0.018 mm、幅 58 mm、長さ 1430 mm のポリエチレン製セパレータ 7 を介して捲回した極板群 4 を収納した。極板群 4 の上下部には、それぞれ絶縁リング 8 を設けた。正極 5 と封口板 2 とは、正極リード 5a で接続し、負極 6 と電池ケース 1 の内底面とは、負極リード 6a で接続した。電池ケース 1 の開口部は、上記非水電解質を注液してから、安全弁と絶縁パッキング 3 を有する封口板 2 で封口し、電池 1 を得た。電池 1 の容量 C は 2100 mAh であり、容量 C と、正極と負極との対向面積 A の比：C/A は 3.54 mAh/cm² であった。

実施例 2

非水電解質の添加剤として、3-クロロ-4-チオフェン、フラン、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テルフェニル、ジフェニルエーテル、2、3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンまたはシクロヘキシリベンゼンを用いたこと以外、実施例 1 と同様に円筒形電池を作製した。これらを電池 2～13 とした。電池 2～13 の C/A 値も電池 1 と同じく 3.54 mAh/cm² であった。

実施例 3

(i) 正極集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に、実施例 1 で用いたのと同じ正極合剤を直接塗工し、乾燥後、圧延して、厚さ 0.16 mm 、幅 55 mm 、長さ 540 mm の正極を得た。従って、この正極には、抵抗層は設けられていない。

(ii) 導電性粒子状物質であるニッケル粉と、結着ポリマーである軟化点 120°C のポリエチレンとを重量比 $10 : 1$ で混合し、適量のカルボキシメチルセルロースを増粘剤として添加し、ペースト状の混合物を得た。

前記混合物を負極集電体である厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に、 $5 \mu\text{m}$ 以下の厚さで塗着し、乾燥し、抵抗層を設けた。

得られた抵抗層を有する負極集電体の両面に、実施例 1 で用いたのと同じ負極合剤を塗工し、乾燥後、圧延して、厚さ 0.166 mm 、幅 56 mm 、長さ 585 mm の負極を得た。

得られた抵抗層を有する負極の抵抗値は、ポリエチレンの軟化点である 120°C 付近で急激に増大し、室温における抵抗値の 100 倍以上になることを確認した。

得られた正極と負極を用いて、実施例 1 の電池 1 と同様の電池 14 を作製した。電池 14 の容量 C は 2100 mA h であり、容量 C と、正極と負極との対向面積 A との比 : C/A は 3.54 mA h/cm^2 であった。

実施例 4

抵抗層を有する正極集電体の長さと、その上に形成する正極合剤の量を調節して、厚さ 0.0183 mm 、幅 55 mm 、長さ 2800 mm の正極を得た。また、負極集電体の長さと、その上に形成する負極合剤の

量を調節して、厚さ0.017mm、幅56mm、長さ2845mmの負極を得た。前記正極と、前記負極と、厚さ0.018mm、幅58mm、長さ5950mmのポリエチレン製セパレータとを用いたこと以外、実施例1と同様に電池15を作製した。電池15の容量Cは632mA hであり、容量Cと、正極と負極との対向面積Aとの比：C/Aは0.205mA h/cm²であった。

実施例5

抵抗層を有する正極集電体の長さと、その上に形成する正極合剤の量を調節して、厚さ0.284mm、幅55mm、長さ330mmの正極を得た。また、負極集電体の長さと、その上に形成する負極合剤の量を調節して、厚さ0.26mm、幅56mm、長さ375mmの負極を得た。前記正極と、前記負極と、厚さ0.018mm、幅58mm、長さ1010mmのポリエチレン製セパレータとを用いたこと以外、実施例1と同様に電池16を作製した。電池16の容量Cは2180mA hであり、容量Cと、正極と負極との対向面積Aとの比：C/Aは6.01mA h/cm²であった。

実施例6

抵抗層を有する正極集電体の長さと、その上に形成する正極合剤の量を調節して、厚さ0.214mm、幅55mm、長さ440mmの正極を得た。また、負極集電体の長さと、その上に形成する負極合剤の量を調節して、厚さ0.20mm、幅56mm、長さ485mmの負極を得た。前記正極と、前記負極と、厚さ0.18mm、幅58mm、長さ1230mmのポリエチレン製セパレータとを用いたこと以外、実施例1と同様に電池17を作製した。電池17の容量Cは2140mA hであ

り、容量Cと、正極と負極との対向面積Aとの比：C／Aは4．5 mA h／cm²であった。

比較例 1

正極集電体に抵抗層を設けず、非水電解質に添加剤を加えないこと以外、実施例1と同様の電池18を作製した。

比較例 2

正極集電体に抵抗層を設けなかったこと以外、実施例1と同様の電池19を作製した。従って、電池19は、正極に抵抗層を有さないが、非水電解質は添加剤を含んでいる。

比較例 3

非水電解質に添加剤を加えなかったこと以外、実施例1と同様の電池20を作製した。従って、電池20は、正極に抵抗層を有するが、非水電解質は添加剤を含んでいない。

比較例 4

電池ケースの外面にPTC素子を直列に設けたこと以外、比較例2の電池19と同様の電池21を作製した。

実施例 7

抵抗層を有する正極集電体の長さと、その上に形成する正極合剤の量を調節して、厚さ0．34mm、幅55mm、長さ275mmの正極を得た。また、負極集電体の長さと、その上に形成する負極合剤の量を調節して、厚さ0．31mm、幅56mm、長さ320mmの負極を得た。

前記正極と、前記負極と、厚さ0.018mm、幅58mm、長さ900mmのポリエチレン製セパレータとを用いたこと以外、実施例1と同様の電池22を作製した。電池22の容量Cは2180mA hであり、容量Cと、正極と負極との対向面積Aとの比：C/Aは7.2mA h/cm²であった。

実施例8

抵抗層を有する正極集電体の長さと、その上に形成する正極合剤の量を調節して、厚さ0.0158mm、幅55mm、長さ3040mmの正極を得た。また、負極集電体の長さと、その上に形成する負極合剤の量を調節して、厚さ0.015mm、幅56mm、長さ3085mmの負極を得た。前記正極と、前記負極と、厚さ0.018mm、幅58mm、長さ6430mmのポリエチレン製セパレータとを用いたこと以外、実施例1と同様の電池23を作製した。電池23の容量Cは502mA hであり、容量Cと、正極と負極との対向面積Aとの比：C/Aは0.15mA h/cm²であった。

電池の評価

電池1～23を各20セルずつ用いて、過充電試験を行った。

環境温度20°Cで充電状態の電池を、さらに1C、3Cまたは6Cの電流で過充電し、電池が異常発熱するかどうかを確認した。表1および2に、異常発熱が発生したセル数を示した。

表 1

No.	添加剤	1C	3C	6C
1	ビフェニル	0/20	0/20	0/20
2	3-クロロ-チオフェン	0/20	0/20	0/20
3	フラン	0/20	0/20	0/20
4	o-テルフェニル	0/20	0/20	0/20
5	m-テルフェニル	0/20	0/20	0/20
6	p-テルフェニル	0/20	0/20	0/20
7	ジフェニルエーテル	0/20	0/20	0/20
8	2、3-ベンゾフラン	0/20	0/20	0/20
9	ビス(p-トリル)エーテル	0/20	0/20	0/20
10	ジアリルエーテル	0/20	0/20	0/20
11	アリルブチルエーテル	0/20	0/20	0/20
12	3-フェノキシトルエン	0/20	0/20	0/20
13	シクロヘキシリベンゼン	0/20	0/20	0/20
14	ビフェニル	0/20	0/20	0/20
15	ビフェニル	0/20	0/20	0/20
16	ビフェニル	0/20	0/20	0/20
17	ビフェニル	0/20	0/20	0/20

表 2

No.	添加剤	1C	3C	6C
18	なし	18/20	20/20	20/20
19	ビフェニル	0/20	5/20	12/20
20	なし	15/20	12/20	0/20
21	ビフェニル	0/20	7/20	0/20
22	ビフェニル	0/20	0/20	0/20
23	ビフェニル	0/20	0/20	0/20

表 2 に示したように、非水電解質に添加剤を加えず、正の抵抗温度係数を有する極板を有さない比較例 1 の電池 18 は、どの電流で過充電を行った場合にも、20 セル中のほとんどのセルに異常発熱が認められた。

非水電解質に添加剤を添加しただけの比較例 2 の電池 19 は、通常の充電電流である 1C では異常発熱が防止できたが、電流値が 3C、6C と大きくなると、異常発熱の確率が高くなつた。これは、充電電流値が大きくなると、添加剤の重合反応の電流効率が低下するため、正極から多くのリチウムが脱離され、安全性が低下するためと考えられる。このように、過充電時における安全性を向上させるには、添加剤を加えるだけでは不充分である。

正の抵抗温度係数を有する極板を有するだけの比較例 3 の電池 20 は、6C のような大電流で過充電した場合は、異常発熱が防止できた。これは、自己発熱によって抵抗層にある結着ポリマーが膨張し、導電性粒子による電子ネットワークが切斷されるため、急激に内部抵抗が上昇し、電流が電池内に流れなくなつたためと考えられる。しかし、1C、3C の低い電流値で過充電した場合、抵抗値が上昇しないため、そのまま過

充電が進行し、正極から多くのリチウムが脱離されたと考えられ、安全性は低下した。

非水電解質に添加剤を添加し、電池の外側に P T C を接続した比較例 4 の電池 2 1 では、1 C の低い電流値では添加剤が、6 C の高い電流値では P T C がそれぞれ機能し、安全性を確保することができたが、3 C の電流値では P T C が機能せず、しかも添加剤の重合反応の電流効率も低いため、異常発熱を起こす電池の割合が 7 / 2 0 と大きかった。

一方、本発明の電池 1 ~ 1 3 の電池は、1 ~ 6 C のすべての電流値において、異常発熱を全く起こさなかった。これは、添加剤が重合して正極表面に被膜を形成し、反応抵抗が上昇して発熱し、極板に設けた抵抗層の抵抗が急激に上昇したためと考えられる。正の抵抗温度係数を有する負極を用いた実施例 3 の電池 1 4 においても、同様の効果が得られた。

添加剤の重合反応の充電効率、正の抵抗温度係数を有する極板の抵抗が急変するトリップ温度は、充電時の電流密度と密接な関係がある。

本発明の安全性を高める効果は、実施例 4 の電池 1 5 、実施例 5 の電池 1 6 および実施例 6 の電池 1 7 での結果が示すように、電池の容量 C と、正極と負極との対向面積 A との比 : C / A が、0. 2 ~ 6. 0 m A h / c m² の範囲においては同様に確保できることが確かめられた。

一方、2 C 放電時の放電容量の 0. 2 C 放電時の放電容量に対する比率は、C / A 値が 6. 0 m A h / c m² の電池 1 6 では 2 5 % であり、C / A 値が 4. 5 m A h / c m² の電池 1 7 では 7 0 % と、大きく異なっていた。このことから、効率放電特性の観点からは、C / A 値が 4. 5 m A h / c m² 以下であることがより望ましいと言える。

C / A の値が 7. 2 m A h / c m² である実施例 7 の電池 2 2 では、安全性は高いが、通常の充放電電流領域においても電流密度が大きく、2 C 放電時に抵抗層の抵抗が上昇してしまうことがあった。このため、

C/Aは6.0mA h/cm²以下であることが望ましいと言える。

また、C/Aの値が0.15mA h/cm²である実施例8の電池23では、過充電時の安全性は確保できたが、電池の放電容量が502mA hと極端に小さくなってしまった。このため、C/A値は0.2mA h/cm²以上であることが望ましいと言える。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、非水電解質に加える添加剤と、正の抵抗温度係数を有する極板との相互作用により、幅広い電流領域で過充電に対して高い安全性を示す電池を提供することができる。このような非水電解質二次電池を用いることによって、安全性の高い携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。

請求の範囲

1. 正極集電体およびその上に形成された正極合剤層からなる正極と、負極集電体およびその上に形成された負極合剤層からなる負極と、非水電解質とからなる非水電解質二次電池であつて、
 - (1) 前記正極および負極の少なくとも一方は、正の抵抗温度係数を有し、
 - (2) 前記非水電解質は、前記電池の通常の作動電圧では安定であるが前記作動電圧の最大値をこえる電圧では重合する添加剤を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。
2. 前記正極および負極の少なくとも一方の110～130℃における抵抗値が、同電極の25℃における抵抗値の100倍以上である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
3. 前記正極および負極の少なくとも一方の120℃における抵抗率が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である請求項1記載の非水電解質二次電池。
4. 前記添加剤が、ビフェニル、3-クロロローチオフェン、フラン、o-テルフェニル、m-テルフェニル、p-テルフェニル、ジフェニルエーテル、2, 3-ベンゾフラン、ビス(p-トリル)エーテル、ジアリルエーテル、アリルブチルエーテル、3-フェノキシトルエンおよびシクロヘキシリベンゼンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
5. 前記正極集電体および前記負極集電体の少なくとも一方の表面には、正の抵抗温度係数を有する抵抗層が形成されている請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。
6. 前記正極集電体が、アルミニウムからなり、前記抵抗層が、導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなる請求の範囲第5項記載の非水電解質二次電池。

7. 前記粒子状物質が、炭素材料からなる請求の範囲第6項記載の非水電解質二次電池。

8. 前記結着ポリマーは、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびビニル基を有する芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第6項記載の非水電解質二次電池。

9. 前記負極集電体が、銅またはニッケルからなり、前記抵抗層が、導電性粒子状物質と結着ポリマーとの混合物からなる請求の範囲第5項記載の非水電解質二次電池。

10. 前記粒子状物質が、銅またはニッケルからなる請求の範囲第9項記載の非水電解質二次電池。

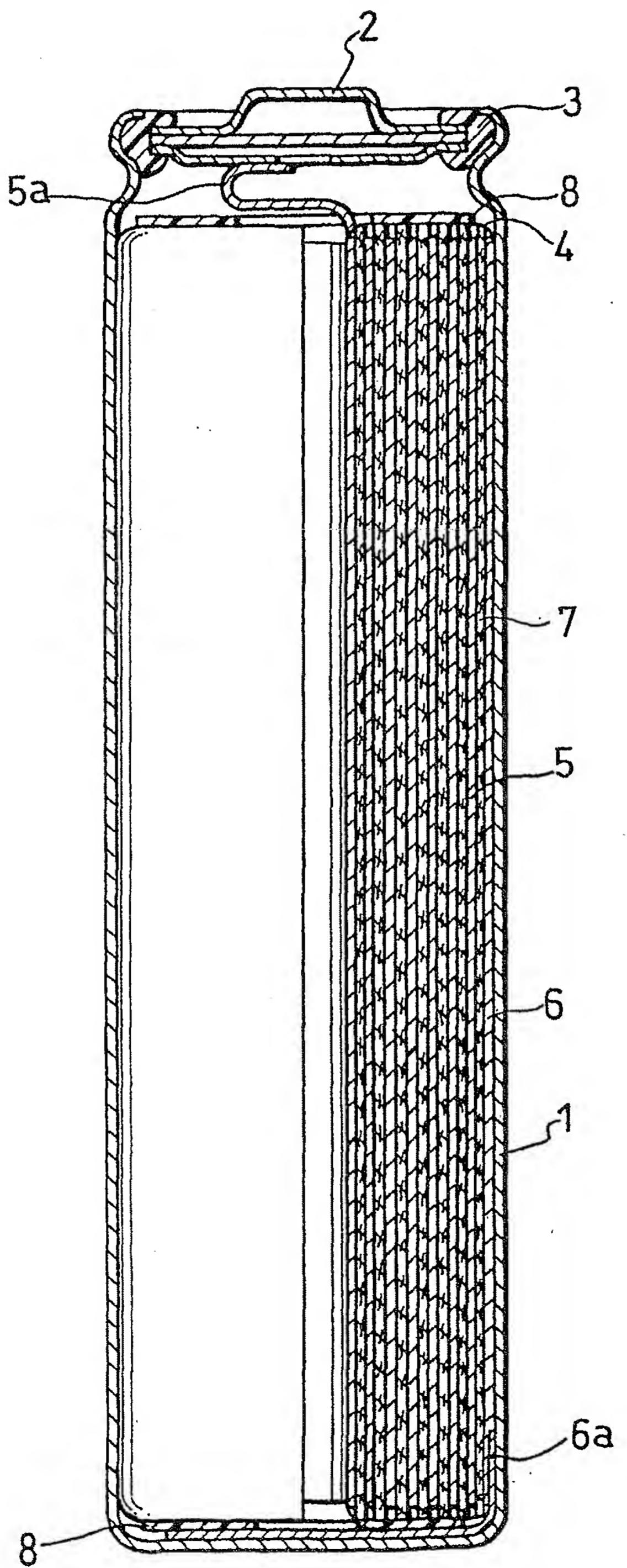
11. 前記結着ポリマーは、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリルおよびビニル基を有する芳香族炭化水素・共役ジエン共重合体よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第9項記載の非水電解質二次電池。

12. 電池容量C (mA h) と、正極と負極との対向面積A (cm²) との比：C/A値が、0.2～6.0 mA h/cm²である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

13. 電池容量C (mA h) と、正極と負極との対向面積A (cm²) との比：C/A値が、0.2～4.5 mA h/cm²である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

1/1

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M4/02, H01M4/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, 10-321258, A (NEC Moli Energy Ltd.), 04 December, 1998 (04.12.98), Claims 1; 2, 3, 9, 11 Par. Nos. [0021], [0044], [0045] (Family: none)	1-11 12,13
Y	JP, 06-231749, A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 19 August, 1994 (19.08.94), Claim 1, Par. No. [0021] (Family: none)	1-3 5-11
Y	JP, 10-188945, A (Nippon Glass Co., Ltd.), 21 July, 1998 (21.07.98), Par. No. [0008] (Family: none)	2,3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 28 February, 2002 (28.02.02)	Date of mailing of the international search report 12 March, 2002 (12.03.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 5879834, A (NEC Moli Energy (Canada) Ltd.), 22 July, 1996 (22.07.96), Claims 1, 5, 8 & JP 09-106835 A Claims 1, 5, 8 & EP 759641 A1	4
Y	JP, 2939469, B1 (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 June, 1999 (11.06.99), Claims 1, 2 (Family: none)	4
Y	EP, 895297, A1 (NGK Insulators, Ltd.), 23 July, 1998 (23.07.98), Par. No. [0007] & JP 11-224660 A Par. No. [0007]	10
P,A	JP, 2001-35537, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Claim 3 (Family: none)	12,13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 H01M10/40, H01M4/02, H01M4/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 H01M10/40, H01M4/02, H01M4/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 10-321258 A (エヌイーシーモリエナジーリミテッド) 1998.12.04, 請求項1, 2, 3, 9, 11, 【0021】 , 【0044】 , 【0045】 , (ファミリーなし)	1~11 12, 13
Y	JP 06-231749 A (日本電池株式会社) , 1994.08.19 請求項1, 【0021】 , (ファミリーなし)	1~3 5~11
Y	JP 10-188945 A (日本硝子株式会社) , 1998.07.21 【0008】 , (ファミリーなし)	2, 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.02

国際調査報告の発送日

12.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 齊

4 X 3132

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	US 5879834 A (NEC Moli Energy(Canada)Ltd.) 1996.07.22, 請求項1, 5, 8 & JP 09-106835 A 請求項1, 5, 8 & EP 759641 A1	4
Y	JP 2939469 B1 (三洋電機株式会社), 1999.06.11 請求項1, 2 (ファミリーなし)	4
Y	EP 895297 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 1998.07.23 [0007] & JP 11-224660 A, 【0007】	10
P, A	JP 2001-35537 A (日立マクセル株式会社), 2001.02.09, 請求項3 (ファミリーなし)	12, 13